

Параметры полярности бинарных систем на основе ионная жидкость-молекулярный растворитель

Ладесов А.В., Косяков Д.С., Боголицын К.Г.

Северный (Арктический) федеральный университет, набережная Северной Двины, 17, Архангельск.; E-mail: lokoal@mail.ru

Были определены параметры полярности (E_T^N , нормализованный параметр полярности; π^* , полярность/поляризуемость; β , основность растворителя как акцептора водородной связи; α , кислотность растворителя как донора водородной связи) для бинарных систем диметилсульфоксида (ДМСО) и метанола с ионной жидкостью ацетат 1-бутил-3-метилимидазолия при 25°C.

Введение

Ионные жидкости (ИЖ) на основе солей имидазолия находят всё более широкое применение в электрохимии, фотохимии, хроматографии¹. Особенно перспективным является использование ИЖ в химии растительного сырья, так как они являются единственными растворителями древесины и ее компонентов.

Изучение такого класса растворителей, как ионные жидкости, началось сравнительно недавно. Этим объясняется то, что по многим ИЖ до сих пор недостаточно данных.

Хорошей растворяющей способностью по отношению к лигноцеллюлозным материалам обладает ацетат 1-бутил-3-метилимидазолия ([bmim]Ac), способный растворять лигнин и целлюлозу в концентрациях до 20%. Целенаправленное изменение растворяющей способности ИЖ и селективности по отношению к определенным компонентам древесины может быть достигнута путём добавления молекулярных растворителей, и, прежде всего, диметилсульфоксида (ДМСО), метанола, неограниченно смешивающихся с ИЖ. В связи с этим актуальными являются исследования, направленные на характеристику таких бинарных систем.

Результаты и обсуждение

Нами определены сольватохромные параметры смесей [bmim]Ac с ДМСО и метанолом, как основными представителями апротонных и протонных растворителей, характеризующие обобщенную полярность растворителя (энергия Димрота-Райхардта E_T), а также способность растворителя к неспецифическим, донорным и акцепторным типам взаимодействий.

E_T - параметр полярности, основанный на зависимости от растворителя энергии электронного перехода, который соответствует полосе длинноволнового поглощения сольватохромного N-феноксипиридинийбетаинового красителя. Так как параметр E_T имеет внесистемную размерность ккал·моль⁻¹. Нами также использован

нормализованный безразмерный параметр Димрота - Райхардта:

$$E_T^N = \frac{E_T(p-lb) - E_T(tmc)}{E_T(вода) - E_T(tmc)} = \frac{E_T(p-lb) - 30,7}{32,4} \quad (1)$$

где E_T (тмс)- параметр полярности тетраметилсилана;

E_T (вода)- параметр полярности воды;

E_T (p-ль)- параметр полярности растворителя.

Тетраметилсилан и вода являются стандартными растворителями с экстремальными полярностями. E_T^N изменяется от 0,0 (тмс, наименее полярный растворитель) до 1,0(вода, наиболее полярный растворитель).

Зависимость E_T^N от состава растворителя интерпретировали на основе представлений о преимущественной сольватации. Были рассчитаны составы сольватных оболочек для бинарных систем [bmim]Ac-ДМСО и [bmim]Ac-метанол. Из зависимостей видно, что первая система хорошо описывается и как двойная, и как тройная. Система [bmim]Ac-метанол хорошо описывается только тройной системой, т.е. с образованием комплекса [bmim]Ac-метанол (рис. 1).

Рассчитаны сольватохромные параметры α , β , π , характеризующие соответственно электроноакцепторную и электронодонорную способности, а также полярность (поляризуемость)².

За основу было взято уравнение Камлета-Тафта³:

$$v = v_0 + s\pi^* + b\beta + a\alpha, \quad (2)$$

где π^* - параметр, характеризующий полярность и поляризуемость растворителя, α - кислотность растворителей как доноров водородной связи, β - основность растворителей как акцепторов водородной связи, s, a, b - коэффициенты, являющиеся мерой чувствительности растворённого вещества по отношению к параметрам растворителя.

Расчет производился по формулам (3), (4), (5)⁴.

$$\pi^* = (v_0 - v_{\max})/s \quad (3)$$

$$\beta = (v_0 - v_{\max} - s\pi^*)/b \quad (4)$$

$$\alpha = b\beta/a \quad (5)$$

π определялось по 4-нитроанизолу, β по 4-нитроанилину, α расчетным методом (по красителю Райхардта).

Результаты исследований представлены в табл. 1.

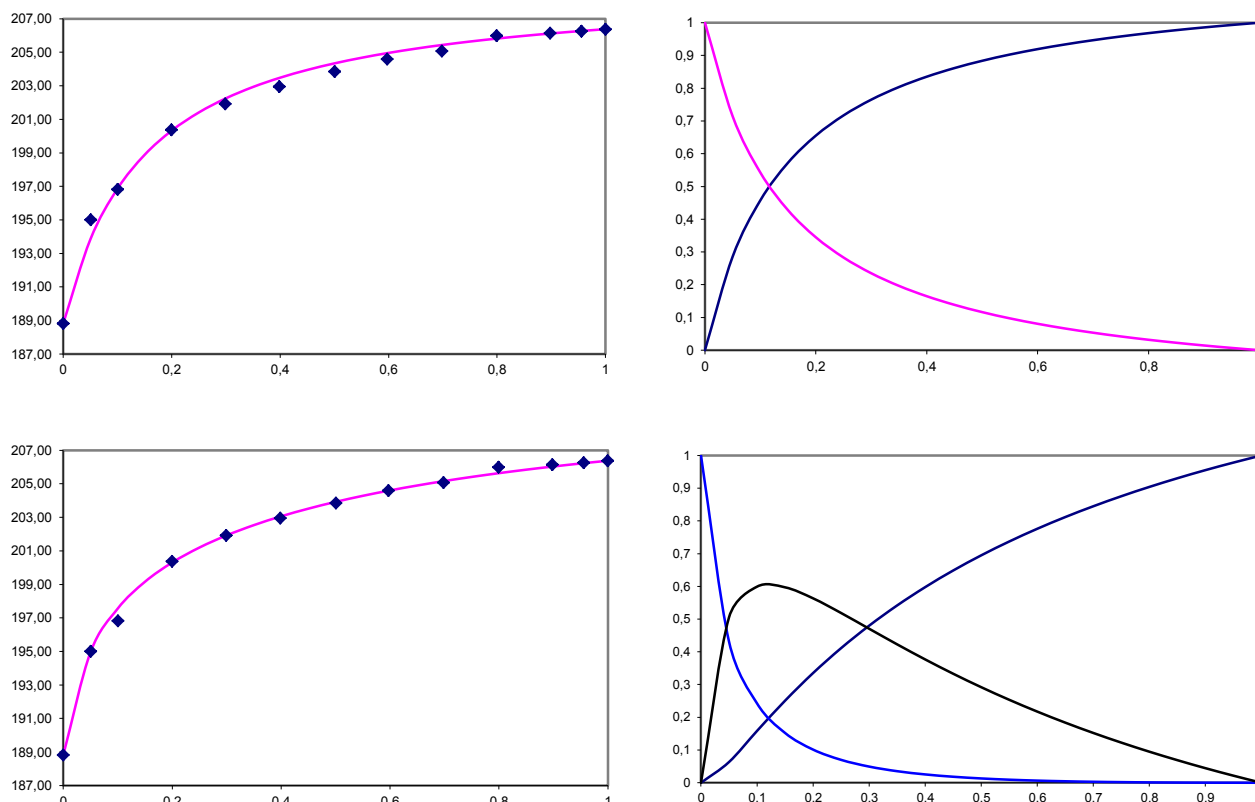


Рис. 1. Расчёт состава сольватных оболочек в системе [bmim]Ac-ДМСО

Табл. 1. Параметры полярности бинарных систем на основе ионная жидкость-молекулярный растворитель

Соразтворитель	ДМСО				Метанол			
Состав, % ИЖ	E ^N _T	π [*]	β	α	E ^N _T	π [*]	β	α
100	0.5739	1.89	0.21	-0.41	0.5796	1.91	0.22	-0.41
95	0.5730	1.85	0.22	-0.39	0.5815	1.91	0.13	-0.41
90	0.5721	1.85	0.21	-0.39	0.5840	1.91	0.11	-0.41
80	0.5710	1.86	0.21	-0.40	0.5869	1.90	0.09	-0.39
70	0.5642	1.79	0.25	-0.35	0.5918	1.88	0.08	-0.36
60	0.5607	1.63	0.45	-0.24	0.6001	1.83	0.09	-0.30
50	0.5552	1.40	0.82	-0.08	0.6138	1.77	0.13	-0.21
40	0.5487	1.18	1.00	0.07	0.6326	1.64	0.23	-0.05
30	0.5410	1.03	1.10	0.16	0.6594	1.46	0.32	0.17
20	0.5295	1.00	1.07	0.17	0.6953	1.33	0.39	0.37
10	0.5035	1.03	0.96	0.10	0.7219	1.12	0.45	0.62
5	0.4900	1.04	0.89	0.06	0.7464	1.00	0.59	0.79
0	0.4444	1.00	0.76	0.00	0.7591	0.61	0.81	1.18

Экспериментальная часть

Для осуществления поставленной цели была использована УФ-спектроскопия. Спектры записывались с шагом 0,1 нм на приборе UV-2550 фирмы Shimadzu. Для осуществления эксперимента готовилось 2 исходных раствора: ИЖ с красителем, необходимым для определения сольватохромного использовали сглаживание. Производилось 3

параметра и молекулярный растворитель с соответствующим растворителем. В кювету вносился раствор содержащий ИЖ с красителем. Кюветы термостатировались при температуре 25°C. Снимался спектр, соответствующий 100% концентрации ИЖ. Для изменения соотношения компонентов в системе ИЖ-молекулярный растворитель в кювету вносили молекулярный растворитель. Для обработки спектров

Параллельных измерения. Полученное значение длин волн, соответствующих пику полосы поглощения красителя усредняли

Библиографический список

- 1 С.А.Решетов, А.К.Фролкина. Ионные жидкости как разделяющие агенты [Текст] / С.А.Решетов, А.К.Фролкина // Вестник МИТХТ. – **2009**. – т. 4. – №3. – С. 27-44.
- 2 Райхардт, Х. Растворители и эффекты среды в органической химии [Текст]: пер. с англ. / Х. Райхардт. – М.: Мир, **1991**. – 763 с.
- 3 Y.Migron. Polarity and Hydrogen-bonding Ability of Some Binary Aqueous-Organic Mixtures [Текст] / Y.Migron, Y.Marcus // J. Chem. Soc. Faraday Trans. – **1991**. – vol. 87(9)– p. 1339-1343
- 4 M.Reta. Kamlet-Taft's Solvatochromic Parameters for Nonaqueous Binary Mixtures between n-Hexane and 2-Propanol, Tetrahydrofurane, and Ethyl Acetate [Текст] / M.Reta, R.Cattana, J.J.Silber // Journal of Solution Chemistry. – **2001**. – Vol. 30. – No.3. – p.237-252